

УДК 621.38-022.532; УДК 546.62,544.65

ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАГНИТНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ ДЛЯ УСТРОЙСТВ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ И НАНОДИАГНОСТИКИ

© 2025 г. А. И. Воробьева^{1*}, Д. И. Тишкевич², Е. А. Уткина^{1**},
А. А. Ходин^{3***}

¹*Белорусский государственный университет информатики и
радиоэлектроники, ул. П. Бровки, 6, Минск, 220013 Беларусь*

²*Государственное научно-производственное объединение "Научно-
практический центр национальной академии наук Беларусь по
материаловедению", ул. П. Бровки, 19, Минск, 220013 Беларусь*

³*Государственное научно-производственное объединение «Оптика,
оптоэлектроника и лазерная техника», просп. Независимости, 68-1, Минск,
220072 Беларусь*

E-mail: *vorobjova@bsuir.by; **outkina@bsuir.by; ***alhodin@outlook.com

Поступила в редакцию 26.09.2024 г.

После доработки 20.02.2025 г.

Принята к публикации 20.02.2025 г.

Представлены результаты исследования процессов формирования композитного материала на основе массива наноструктур Ni - наностолбиков или нанотрубок, встроенных в тонкий пористый анодный оксид алюминия методом электрохимического осаждения. Наностолбики Ni были получены в режиме постоянного тока (*dc*-осаждение); нанотрубки в режиме переменного тока (*ac*-осаждение). Анализ морфологии данных наноструктур показал, что внутренний профиль осадка и микроморфология наноструктур изменяется с увеличением времени осаждения и зависит от характера движения и диаметра пузырьков водорода, выделяющегося при электроосаждении Ni. Исследованы морфологические, структурные и электрохимические свойства полученных

композитных материалов методами растровой электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, рентгеноструктурного анализа, и методом линейной поляризации в потенциодинамическом режиме. Полученные наноструктуры могут быть использованы при изготовлении планарных электродов электрохимических биосенсоров и других устройств нанодиагностики и микроэлектроники.

Ключевые слова: магнитные нанокомпозиты, никель, пористый оксид алюминия, массивы наноструктур, электрохимическое осаждение, линейная поляризация, вольтамперометрия.

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы возрос интерес к наноструктурированным магнитным материалам благодаря их уникальным свойствам, весьма привлекательным для практического применения в таких областях, как фотоника, наноэлектроника, термоэлектроника, биосенсорика и т. д.

Размерные эффекты в наноструктурированных материалах приводят к радикальному изменению их свойств по отношению к свойствам аналогичных объёмных материалов, таким как термодинамическая стабильность, электрическая проводимость, механические, электрохимические, магнитные характеристики и т. д. [1, 2]. Существует широкий спектр применений таких материалов. Например, создание на основе наностолбиков и нанонитей таких устройств, как магнитные датчики и полевые транзисторы (MagFET). В этих устройствах используется явление анизотропии магнитосопротивления (AMR), квантово-механический эффект на основе спин-орбитального взаимодействия, что позволяет модулировать ток в нанопроволоках (НН) внешним магнитным полем. В таких сильно анизотропных структурах, как НН (аспектное отношение выше 50), присутствует в основном анизотропия формы магнитосопротивления. Другие параметры, такие как растягивающее напряжение и кристаллографическая конфигурация, могут вносить вклад в

магнитосопротивление наночастиц посредством магнитоупругой и магнитокристаллической анизотропии, соответственно [3].

Во всех случаях применения слой магнитного материала должен обладать хорошей адгезией к подложке, низкими внутренними напряжениями, высокой коррозионной стойкостью и термостабильностью. Для обеспечения таких свойств разрабатываются и исследуются новые наноструктурированные композитные магнитные материалы на основе наностолбиков, нанотрубок, нанонитей или наноточек [4, 5, 6, 7].

Массивы магнитных наноструктур на металлических электродах представляют большой интерес благодаря потенциальным возможностям применения для создания магнитной памяти с высокой плотностью записи информации, одноэлектронных приборов, биосенсорных устройств нанодиагностики,nanoэлектродов, и т. д. [8,9,10,11,12,13,14]. Биосенсоры данного типа обладают низким фоновым шумом и меньше подвержены влиянию окружающей среды биологических образцов - pH и температуры. Современные технологии микро-, наноэлектроники позволяют интегрировать матрицу микросенсоров в одном чипе для мультиплексного обнаружения биомаркеров и использования в устройствах экстренной медицинской помощи [15,16].

В большинстве работ рассматриваются «свободные» наночастицы в виде порошков или суспензий в газовой или жидкой среде. В реальности МНЧ обычно используют в виде пленок (2D-системы) или компактных объёмных материалов (3D-системы). Простое компактирование МНЧ, даже имеющих на поверхности защитную оболочку, часто приводит к потере (или значительному изменению) их уникальных физических характеристик (функциональных особенностей). Поэтому оптимальным представляется материал, в котором в немагнитной диэлектрической матрице достаточно регулярно распределены однодоменные МНЧ с малым разбросом по размерам [17, 18]. В таких гетерогенных твердофазных композитах с наночастицами металла на

поверхности или внутри пористого носителя) в результате их взаимодействия появляются новые свойства и возможности [19, 20, 21].

Один из наиболее популярных подходов базируется на использовании пористой темплат-подложки (темплаты), которую после синтеза наноструктур удаляют частично или полностью [22]. Обычно для этих целей применяют поликарбонатные мембранные и мембранные из пористого анодного оксида алюминия (ПАОА) [23, 24, 25]. Благодаря уникальному строению ПАОА является почти идеальной темплатой, представляющей собой упорядоченную матрицу цилиндрических пор, перпендикулярных к поверхности. Другое преимущество таких матриц состоит в возможности контролировать характеристики структуры путем регулирования параметров её формирования путем анодирования - напряжения и продолжительности анодирования, состава электролита [26, 27]. Метод изготовления ПАОА прост, экономичен и допускает использование различных функциональных подложек (кремний, ситалл, стекло, массивный алюминий и т.п.) [28, 29].

Изменяя размеры, форму, состав и строение наночастиц, можно в определенных пределах управлять функциональными характеристиками материалов на их основе. Однако контролировать все эти факторы при синтезе наночастиц, близких по размерам и химическому составу, удается далеко не всегда, поэтому свойства однотипных наноматериалов могут сильно различаться. Только комплексное исследование физико-химических свойств позволит не только дать необходимые рекомендации по синтезу образцов, но и найти новые перспективные направления применения таких наноматериалов.

Электрохимическое поведение никеля в составе магнитных наноструктур на металлических электродах, в водных растворах солей, определяющее коррозионные характеристики композитного материала, практически не изучено.

Целью данной работы является формирование композитных магнитных наноструктур на основе Ni методом его электрохимического осаждения в ПАОА и комплексное исследование их морфологических, структурных и

электрохимических свойств. Установлено влияние условий электрохимического осаждения (формы сигнала подаваемого напряжения и его длительности) на возможность получения массивов наностолбиков (нанонитей), либо нанотрубок, а также на механизм роста таких наноструктур с учетом реакции выделения водорода, которая протекает одновременно с электроосаждением Ni.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальные образцы представляли собой двухслойные тонкопленочные композиции Al и Ti, осажденные на ситалловые (размером $6,0 \times 4,8 \text{ см}^2$) или кремниевые Si/SiO₂ (диаметр 76 мм) подложки. Поликристаллические пленки Al толщиной 2000 – 3000 нм (для формирования оксида) и Ti толщиной 500 ± 50 нм (в качестве адгезионного подслоя и нижнего электрода) наносили электронно-лучевым напылением в едином вакуумном цикле в установке 01НЭ-7-004 (Оратория-9). Вакуум при распылении Ti составлял $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па, температура подложки 523К, скорость осаждения $1,0 \pm 0,2$ нм/с. Пленки Al осаждали из А-995 (0,005 % примесей) мишени в вакууме $1,4 \cdot 10^{-4}$ Па при температуре 423К со скоростью $5,0 \pm 0,5$ нм/с. Толщину и скорость осаждения пленок контролировали кварцевым датчиком.

Тонкие пленки пористого анодного оксида алюминия Al₂O₃ с упорядоченной структурой формировали методом двухстадийного анодирования в 4 %-ном водном растворе щавелевой кислоты (H₂C₂O₄) в потенциостатическом режиме при напряжении стационарного роста оксида 40В и температуре электролита 287К (рисунок 1).

Были изготовлены образцы двух типов, отличающихся режимом электрохимического осаждения Ni: при постоянном потенциале (*dc*-осаждение, тип 1) и на переменном токе (*ac*-осаждение, тип 2). Пленки ПАОА в обоих случаях имели идентичные исходные параметры (диаметр пор 45 ± 5 нм), толщина оксида $(1,0 \div 2,0) \pm 0,01$ мкм. Параметры режима травления

барьерного слоя определяли экспериментально, исходя из условий осаждения Ni.

В образцах первого типа химическое травление барьерного слоя проводили селективным химическим травлением как описано в работе [22]. Диаметр пор в зависимости от времени химического травления составлял $(60 - 70) \pm 5$ нм, шаг матрицы 105 ± 5 нм. В результате изотропного травления пор толщина барьерного слоя уменьшается одновременно на дне и на стенках пор, но с разной скоростью. Скорость травления на дне пор выше. Полученная матрица из ПАОА со сквозными каналами на тонкой пленке Ti является рабочим электродом при электрохимическом осаждении магнитного материала.

В образцах второго типа барьерный слой на дне пор ПАОА удаляли непосредственно перед осаждением никеля катодным растворением в электролите осаждения Ni при напряжении -3,0 В в течение 3 мин, как описано в работах [22, 30, 31, 32]. Полученная матрица со сквозными каналами имела следующие параметры: диаметр и шаг пор матрицы 50 ± 5 нм и 105 ± 5 нм, соответственно. Предыдущие исследования показали, что такой способ удаления барьерного слоя позволяет избежать существенного травления стенок пор и получить минимальное увеличение диаметра пор, что очень важно при *as*-осаждении Ni [33].

Электрохимическое осаждение Ni в поры ПАОА проводили в двухэлектродной ячейке с графитовым противоэлектродом. Использовали электролит следующего состава (г/л):



Сульфат никеля и хлорид никеля являются источниками ионов никеля, борная кислота – стабилизатор кислотности раствора, сульфат никеля добавляется для ограничения коррозионной активности электролита. Определение и корректировку pH электролита на уровне 5.2 проводили с

использованием pH-метра HI83141 (HANNA Instruments) добавляя гидроксид натрия (NaOH). Температура электролита поддерживалась на уровне 293 К.

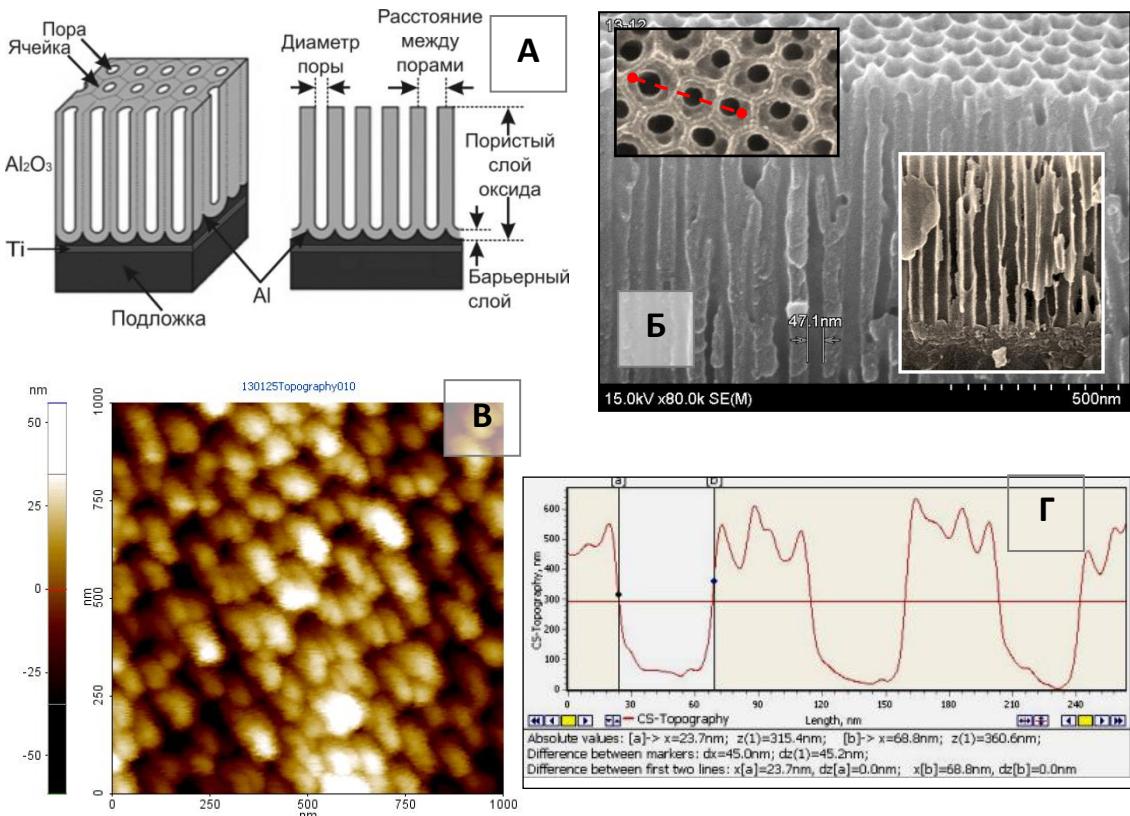


Рис. 1. Схематическое представление идеального ПАОА (А); СЭМ изображение скола (Б), 2D ACM изображение и профиль экспериментального образца до осаждения никеля (В, Г); на вставке рисунка 1Б – СЭМ изображение поверхности (ячеек) ПАОА и фрагмент скола этого же образца после травления барьера слоя.

Параметры электрохимического осаждения Ni при постоянном потенциале определяли экспериментально для двухэлектродной системы: диапазон потенциалов от -0,8 В до -1,8 В, время осаждения 3 – 15 минут [34].

Параметры электрохимического осаждения Ni в поры ПАОА на переменном токе также определяли экспериментально для двухэлектродной системы: частота 80 – 280 Гц, напряжение 4 – 8 В, плотность тока 10 – 20 мА/см², продолжительность 3 – 15 минут. Управление параметрами процессов анодирования и электрохимического осаждения осуществляли с использованием потенциостата П-5827 (образцы типа 1) и специально

разработанной лабораторной установки на основе низкочастотного генератора сигналов ГЗ-123 (образцы типа 2), соответственно. Установка и процесс электрохимического осаждения никеля в ПАОА на переменном токе более подробно описаны в работе [33].

Морфологию поверхности и поперечного скола экспериментальных образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ - Philips XL 30 S FEG и Hitachi S-4800) и атомно-силовой микроскопии (ACM – Solver P47H, NT-MDT Co., Россия). В ряде экспериментов перед проведением СЭМ и ACM исследований образцы обрабатывали в селективном травителе для оксида алюминия (РС травителе¹). После процедуры частичного травления оксида алюминия более четко обозначаются границы ячеек и пор оксида, что позволяет более точно определить диаметр наноструктур и степень заполнения пор оксида никелем (плотность наноструктур на разных уровнях ПАОА). Статистический анализ ACM профилей и СЭМ фотографий проводили с помощью пакета прикладных программ SED (Surface Explorer Document), позволяющего проводить компьютерную обработку разномасштабных изображений и профилей, охватывающих весь диапазон изменения размеров структурных элементов.

Кристаллическую структуру наночастиц Ni исследовали методом рентгеноструктурного анализа, используя модифицированный дифрактометр DRON-3М с излучением CuK α ($\lambda = 0.154242$ нм).

Электрохимические исследования полученного композитного материала проводили с помощью потенциостата/гальваностата AUTOLAB/PGSTAT302N (Нидерланды); для обработки данных использовали программное обеспечение NOVA, версия 1.10. Процессы проводили в трехэлектродной ячейке с платиновым вспомогательным электродом и стандартным хлорсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1-М3.1 (Ag/AgCl/KCl). Тесты на коррозионную стойкость (включая слои Ti без композитного покрытия) выполнялись в

¹ Состав РС травителя: CrO₃ (20 г/л), H₃PO₄ (60 г/л), H₂O (1 л)

физиологическом растворе (ФР)². Кислотность pH электролита, измеренная прибором pH-HI 83141 фирмы HANNA Instruments, составляла 6.34 ± 0.02 . Все реактивы для подготовки растворов были марки «х.ч.» или «о.с.ч.». Приготовление растворов осуществлялось с использованием дистиллированной воды.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Исследование морфологических и структурных свойств образцов

3.1.1. Электрохимическое осаждение Ni при постоянном потенциале (dc-осаждение)

На рис. 2 показаны СЭМ изображения поверхности и скола образцов, полученных методом *dc*-осаждения различной длительности до селективного травления оксида. Как видно, высота нанонитей никеля (НН) зависит от времени осаждения и составляет $0,4 \pm 0,01$ мкм (А, Б) и $0,9 \pm 0,01$ мкм (В, Г); диаметр НН в обоих случаях равен 70 ± 5 нм. Высота НН в образцах, полученных за 4 мин (образец №1), меньше толщины оксида и различается (красная линия на рис. 2Б) из-за разного диаметра пор оксида - разброс значений диаметра пор составляет около 10 – 15 %. Такая разница в высоте нанонитей свидетельствует о том, что они растут по обычному классическому механизму электрохимического осаждения от дна пор до поверхности оксида.

На рис. 3 показаны СЭМ изображения поверхности экспериментальных образцов, полученных методом *dc*-осаждения в течение различного времени после селективного травления оксида, и АСМ профили поверхности этих образцов. На вставках рис. 3Д и 3Е показаны фрагменты поверхности образцов, на которых определяли профили методом SED. На вставке рис. 3Д показана схема формирования скола [29], поясняющая, как формируется скол и для чего необходимо селективное травление оксида. Скол, как правило, формируется не по центру (в середине цепочки НН, белая стрелка), а по краю ячеек оксида

² ФР (Натрий хлористый - 8,5 г, дистиллированная вода - 1000 мл), аналогичен раствору «Tyrod», который имитирует жидкости, присутствующие в теле человека.

(красная стрелка). Кроме того, при получении сколов раскалыванием образцов происходит механическое повреждение поверхности разлома из-за того, что оксид состоит из доменов с упорядоченной структурой, но между доменами есть границы, по которым происходит раскол. Поэтому на сколах НН можно не увидеть, несмотря на то, что СЭМ фото поверхности показывает их наличие.

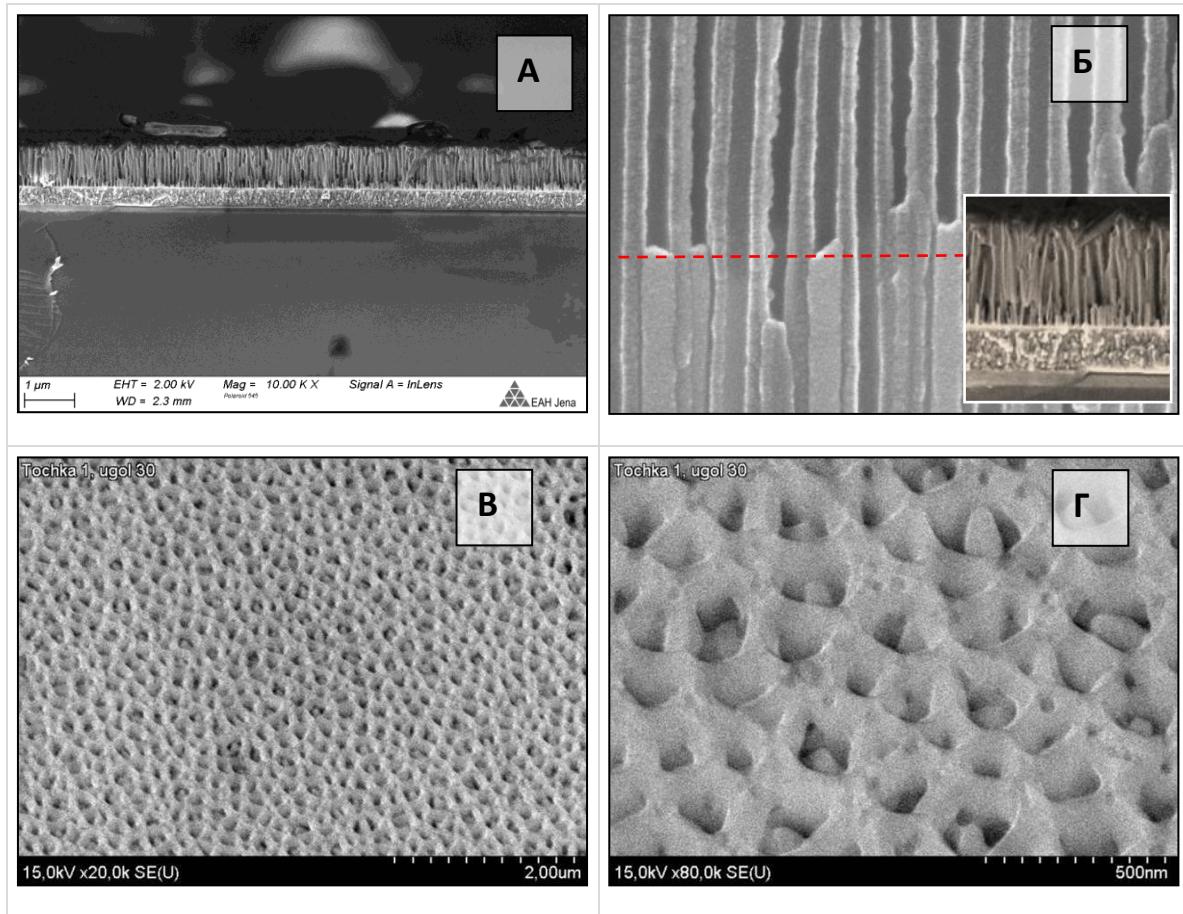


Рис. 2. СЭМ изображения поверхности и скола экспериментальных образцов первого типа, полученных *dc*-осаждением Ni в ПАОА толщиной 1,0 мкм при потенциале -1,6 В до селективного травления оксида: А, Б – в течение 4 мин (образец №1); В, Г – в течение 12 мин (образец №2).

Статистический анализ фотографий поверхности после частичного удаления оксида показал, что НН образовались примерно в 90 % пор. Высота НН (h) порядка $0,4 \pm 0,01$ мкм (А, образец №1) и $1,7 \pm 0,01$ мкм (Б, образец №2); диаметр НН (d) в обоих случаях равен 70 ± 5 нм. Кроме того, сравнение фотографий после полного удаления оксида в разных точках показывает, что

НН обнаружены не на всех участках поверхности образцов. По-видимому, НН частично оторвались в процессе травления оксида и подготовки образца к СЭМ исследованиям. Так как нанониты тонкие и длинные, аспектное отношение ($n = h/d$) для образца №2 составляет порядка 25, они либо рассыпались по поверхности, рис. 3Е, либо объединились в пучки, рис. 3А (образец №1, n порядка 6).

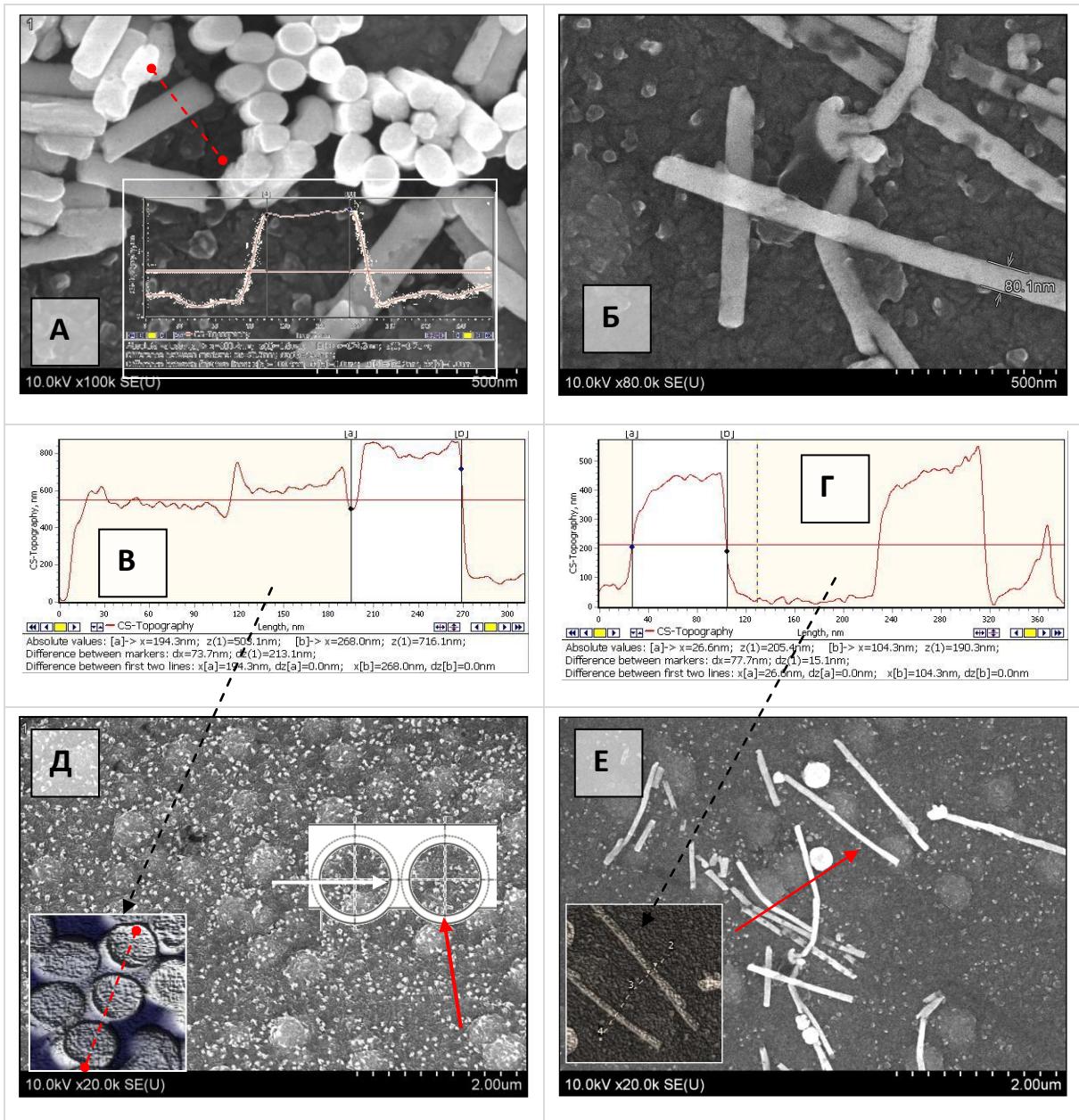


Рис. 3. СЭМ изображения поверхности экспериментальных образцов первого типа, полученных *dc*-осаждением Ni в ПАОА толщиной 1,8 мкм при потенциале -1,6 В после селективного травления оксида: А, Д – (образец №1) в

течение 4 мин; Б, Е – (образец №2) в течение 12 мин; В, Г – профили поверхности этих образцов.

Сравнение результатов для образцов, отличающихся только временем *dc*-осаждения, показывает, что высота НН пропорциональна времени осаждения и зависит от толщины оксида. Диаметр НН зависит от диаметра пор ПАОА, то есть от режима травления барьераного слоя (раствор, температура и длительность травления).

3.1.2. Электрохимическое осаждение Ni на переменном токе (ас-осаждение)

Считается, что осаждение на переменном токе может происходить при наличии барьераного слоя на дне пор, то есть отпадает необходимость в предварительной операции травления барьераного слоя. Как правило, ас-осаждение проводится при более высоких катодных потенциалах (от 4 до 8 В), при этом высокий катодный потенциал в водных растворах электролитов вызывает более интенсивное выделение водорода. В результате, на поверхности и в порах оксида образуются пузырьки водорода, которые могут блокировать некоторые поры.

На рис. 4 приведены СЭМ фотографии поверхности и поперечного сечения образца второго типа после кратковременного электрохимического осаждения Ni в ПАОА на переменном токе при частоте 180 Гц, напряжении 4 В, в течение 3 мин.

Установлено (рис.4, Б), что осаждение на переменном токе происходит по всей длине пор, то есть начинается не со дна пор, как при осаждении на постоянном токе. Ni осаждается дискретно в виде малых частиц (кластеров) диаметром ~6 - 10 нм, количество которых увеличивается с увеличением времени осаждения. Наночастицы Ni осаждаются на дно и стенки пор, а также в углубления на поверхности оксида (красные стрелки), поэтому диаметр области осаждения (D_o) больше диаметра пор (d_p), но меньше диаметра ячейки (D), как

показано на вставках рис. 3А. Такая морфология поверхности обусловлена тем, что ПАОА формировали методом двухстадийного анодирования.

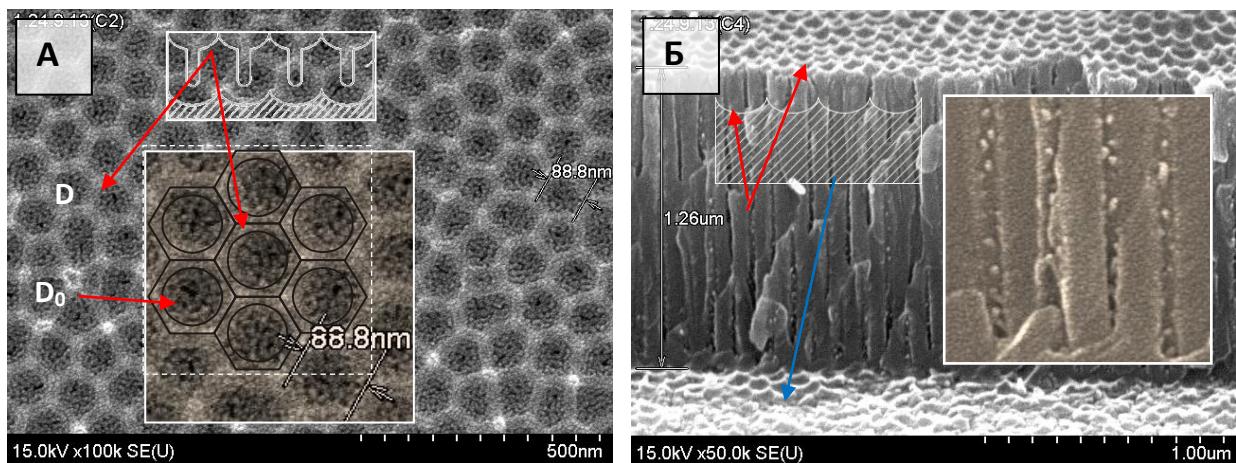


Рис. 4. СЭМ фотографии поверхности (А) и скола (Б) образца, полученного в режиме *ac-осаждения*: частота 180 Гц, напряжение 4 В, время 3 мин; на вставках – увеличенные изображения фрагментов поверхности и скола.

Частота сигнала в исследуемом диапазоне 80 - 280 Гц, при прочих равных условиях (температура, напряжение и время), не влияет на форму (размеры) и количество наночастиц Ni. Критичным параметром, влияющим на процесс осаждения, является абсолютная величина сигнала (напряжение осаждения), особенно при большой толщине оксида (более 2,0 мкм).

На рис. 5 приведены СЭМ фотографии поверхности и скола образцов второго типа, полученных методом *ac-осаждения* Ni в ПАОА толщиной 1,0 мкм в течение 6 мин после частичного и полного травления оксида алюминия, и АСМ профиль поверхности этого образца.

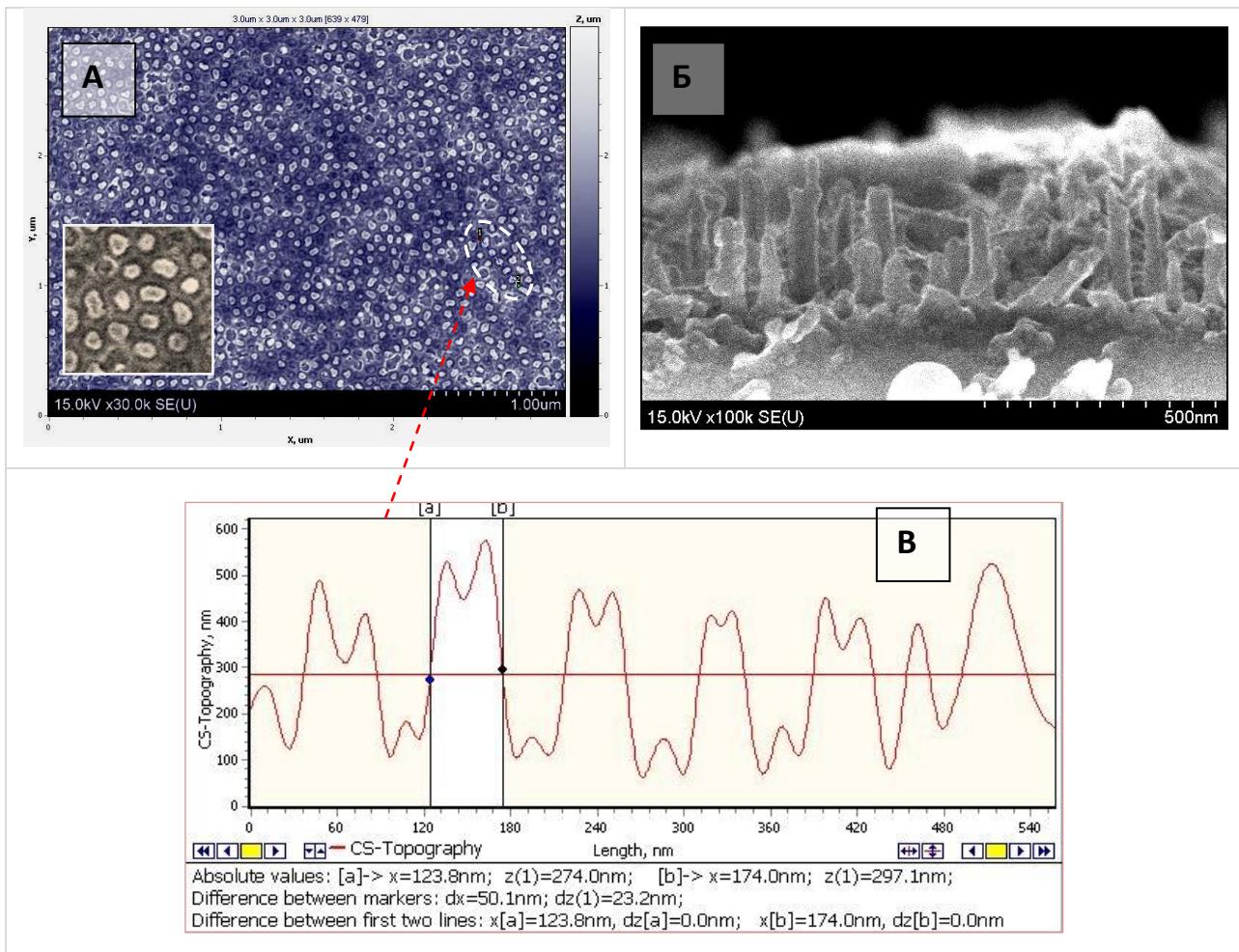


Рис. 5. СЭМ фотографии экспериментальных образцов, полученных в режиме *ac*-осаждения Ni в ПАОА толщиной 1,0 мкм в течение 6 мин: А – поверхность образца после осаждения Ni и частичного травления оксида алюминия; Б – поверхность образца после осаждения Ni и полного химического травления оксида алюминия; В – АСМ профиль поверхности образца на рис. 5А.

На рис. 6 приведены СЭМ фотографии поверхности и скола образцов второго типа, полученных методом *ac*-осаждения Ni в ПАОА толщиной 1,0 мкм в течение 10 мин после частичного и полного травления оксида алюминия, и АСМ профили поверхности этого образца.

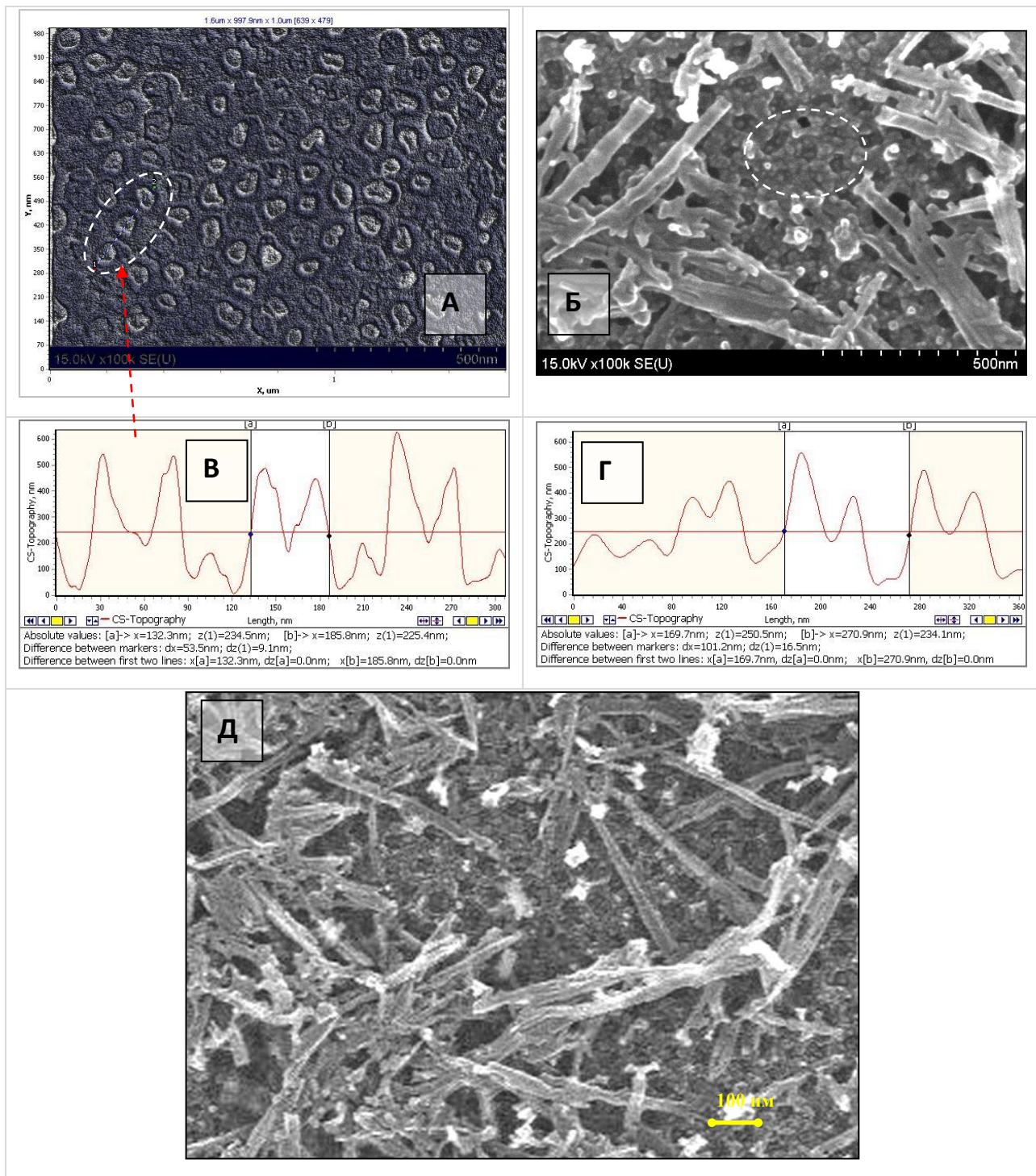


Рис. 6. СЭМ фотографии экспериментальных образцов, полученных в режиме *as*-осаждения Ni в течение 10 мин: А – поверхность образца после осаждения Ni и частичного травления оксида алюминия; Б, Д – поверхность образцов после осаждения Ni и полного селективного химического травления оксида алюминия; В и Г – АСМ профили поверхности образца на рис. 6А.

Так как НТ очень тонкие и длинные (рис. 6) с аспектным отношением n до 20, они либо рассыпались по поверхности, либо объединились в пучки после травления оксида. Степень заполнения пор на образцах достаточно большой площади (1 см^2) около 80 %. Есть области (рис. 6Б) в которых НТ отсутствуют; возможно, они оторвались от поверхности при травлении оксида, либо при изготовлении скола (разлома), так как на фотографиях (рис. 6Д) много НТ, не связанных с поверхностью образца.

Из представленных результатов видно, что в режиме *as-осаждения* в тонком ПАОА на кремниевой подложке образуются нанотрубки (НТ) Ni. Форма НТ более очевидна после частичного растворения ПАОА, как показано на рис. 5А, 6А и на профилях поверхности этих образцов. Внешняя часть нанотрубок имеет цилиндрический профиль (повторяет форму пор оксида), а внутренняя часть НТ (на дне пор) имеет полукруглый профиль дна ячейки оксида. Похоже, что на начальном этапе скорость роста вдоль оси каналов выше, чем в радиальном направлении. В результате расположенная у основания (нижняя) плоскость канала постепенно и медленнее застает по мере увеличения времени осаждения. Это означает, что есть возможность регулировать внутренний диаметр нанотрубки, контролируя время осаждения.

В разных работах [35 , 36] предлагаются различные механизмы заполнения пор ПАОА и формирования НН или НТ в режиме униполярных импульсов напряжения (прямоугольных или трапециoidalных). Предполагается, что форма образующейся структуры зависит от формы сигнала импульса (при импульсном осаждении), либо от величины напряжения в импульсе. Общим является мнение, что ответственным за формирование разных структур является формирование пузырьков водорода H_2 , количество и размер (диаметр) которых определяют механизм осаждения и, следовательно, форму осадка - НН или НТ. Размер пузырьков H_2 в кислой среде электролита начинается от 5 – 6 нм при зарождении и может достигать диаметра пор ~ 100 нм [37 , 38]. При подаче положительного прямоугольного импульса напряжения катодный ток резко увеличивается при переходе напряжения от 0

до – 3 В. В результате формируются более крупные пузырьки H_2 , которые легче отделяются от дна пор, чем от боковых стенок, экранируя боковую поверхность каналов. В таких условиях Ni может осаждаться только в зазор между пузырьками H_2 и стенкой поры. Когда пузырьки отрываются от поверхности осаждения и выделяются из поры наружу, может происходить новое осаждение Ni на эту поверхность до того как сформируются новые пузырьки H_2 . Следовательно, Ni осаждается в область, смежную со стенкой поры, и перпендикулярно к стенке с разными скоростями, поскольку время, в течение которого поверхность на дне нанотрубок экранируется пузырьками H_2 , больше времени, в течение которого поверхность электрохимически активна. Когда пузырьки H_2 выходят из пор каналов наружу, процесс осаждения Ni происходит, пока поверхность свободна от пузырьков газа. При продолжительном периоде поляризации (низкая частота сигнала) дно нанотрубок постепенно заполняется (закрывается) металлическим осадком, и происходит формирование нанотрубок.

Во всех предлагаемых вариантах отмечается, что при осаждении на постоянном токе при фиксированном потенциале механизм осаждения предполагает рост снизу вверх (со дна поры к ее поверхности) причем в широком диапазоне значений потенциала, от равновесного до – 4 В; в результате формируются нанонити (или наностолбики в более тонком ПАОА).

Рассмотренные механизмы формирования нанотрубок Ni в режиме униполярных импульсов напряжения (прямоугольный или трапециoidalный) предлагались для образцов в виде толстопленочных мембран из оксида алюминия, стандартных промышленных ОАМ (Whatman, Anodise 47) со средним диаметром пор ≈ 210 нм [39, 40] или поликарбонатных мембран [33].

В нашей работе использовался не импульсный, а синусоидальный, более плавный сигнал низкой частоты 80 - 280 Гц, и осаждение проводилось в тонкопленочный ПАОА на подложке с диаметром пор 50 нм. При подаче синусоидального импульса напряжения (*положительный полупериод*

переменного тока), постепенное (не резкое, как при импульсном осаждении) увеличение тока во время развертки катодного напряжения (*даже если развертка происходит быстро*) приводит к образованию более мелких пузырьков H_2 , которые не задерживают непрерывное осаждение кластеров Ni внутри каналов по всей их поверхности (при малой толщине оксида). Поверхность осаждения периодически обновляется, потому что часть H_2 выделяется из каналов наружу, а часть окисляется при напряжении 0 В при смене поляризации. Размер пузырьков зависит от величины напряжения, поэтому при увеличении напряжения и толщины оксида движение пузырьков H_2 к поверхности затрудняется, процесс замедляется и останавливается. Кроме того часть пор (диаметром 50 нм) изначально блокируется пузырьками H_2 . Поэтому в образцах с толщиной оксида более 2,0 мкм и напряжении осаждения выше 8 В осаждение не происходило.

С увеличением времени осаждения кластеры Ni постепенно заполняют пространство пор, то есть осаждение происходит и снизу вверх вдоль оси поры со скоростью V_1 и от стенок поры к центру со скоростью V_2 . Если $V_1 \geq V_2$, то формируются нанонити (НН), если $V_1 < V_2$ то формируются нанотрубки (НТ) (при прочих равных условиях). Возможно, такой механизм ($V_1 < V_2$) приводит к формированию НТ в нашем случае.

Визуальный контроль образцов показал, что выделение пузырьков H_2 на поверхности во время процесса *ac*-осаждения было менее интенсивным, чем в случае постоянного потенциала. Это свидетельствует о более сильном поглощении газообразного H_2 внутри пор ПАОА во время роста нанотрубок. Такой же эффект наблюдали авторы работы [35].

Таким образом, механизмы осаждения при постоянном и переменном токе отличаются и в значительной степени обусловлены формой сигнала, которая, в свою очередь, определяет характер движения и диаметр пузырьков H_2 . При постоянном напряжении диаметр пузырьков не меняется, и выделение H_2 происходит снизу вверх (классический механизм электрохимического

осаждения в каналах). При переменном напряжении разные скорости осаждения Ni в двух направлениях канала (продольном и радиальном) могут быть обусловлены выделением H_2 , которое, по-видимому, и влияет на форму наноструктур - либо нанонити (наностолбики), либо нанотрубки, и связано с формой и величиной импульса напряжения.

Таким образом, при *dc*-осаждении Ni образуются плотные, с гладкой поверхностью нанонити Ni, а при *ac*-осаждении Ni образуются нанотрубки Ni. Средние значения топологических параметров наноструктур Ni, полученные в результате статистического анализа АСМ профилей и СЭМ фотографий экспериментальных образцов, приведены в Таблице 1.

Расстояние между порами (нанонитями), или диаметр ячейки, для всех образцов оценивали по формуле $D_a = k \times U_a$, $[40^{41}] = 2.6 \text{ нм/B} \times 40 \text{ В} = 104 \text{ нм}$ и по СЭМ фотографиям поверхности. Так как ПАОА для всех образцов изготавливали при одном и том же напряжении анодирования U_a , диаметр ячейки ПАОА у всех образцов одинаков и составляет $105 \pm 5 \text{ нм}$.

Таблица 1. Топологические параметры НН и НТ, полученных электрохимическим осаждением Ni в поры тонкопленочного ПАОА

Параметр	Режим осаждения	
	<i>dc</i> -осаждение	<i>ac</i> -осаждение
Диаметр НН, НТ d , нм	70 ± 5	50 ± 5
Расстояние между НН, НТ D , нм	105 ± 5	105 ± 5
¹ Высота НН, НТ h , нм	$(400 - 1700) \pm 10$	$(350 - 750) \pm 10$
Аспектное отношение (h/d)	$6 - 25$	$7 - 17$
Плотность НН, НТ ($1/\text{см}^2$)	5×10^9	1.5×10^{10}

¹ зависит от времени осаждения

Таким образом, при одинаковых значениях толщины оксида (порядка 1,0 мкм) и времени осаждения Ni (5 мин), высота НН диаметром 70 нм немного

больше высоты НТ (диаметром 50 нм), что обусловлено разным механизмом формирования этих наноструктур и, возможно, неидеальной структурой тонкопленочного ПАОА.

Кристаллическую структуру полученного нанокомпозита Ni–ПАОА изучали методом рентгеноструктурного анализа. Дифрактограммы образцов двух типов представлены на рис. 7. Приведенные спектры демонстрируют, что преимущественным направлением роста наноструктур Ni в оксиде является (111), как в тонких пленках Ni [42]. Это свидетельствует о высокой кристалличности и взаимосвязанной ориентированности кристаллитов вдоль преимущественного направления роста (ось Z – вертикально вдоль поры). Наличие других слабых пиков (200) и (220) свидетельствует о присутствии небольшого количества кристаллитов с другим направлением роста, что в итоге приводит к формированию НН и НТ с поликристаллической структурой. Фазы Ni с ориентациями (111), (200) и (220) типичны для электрохимически осажденных пленок и нанонитейNi [43]. Формирующиеся кристаллиты Ni имеют гранецентрированную кубическую *fcc* структуру с кристаллографическим направлением (111).

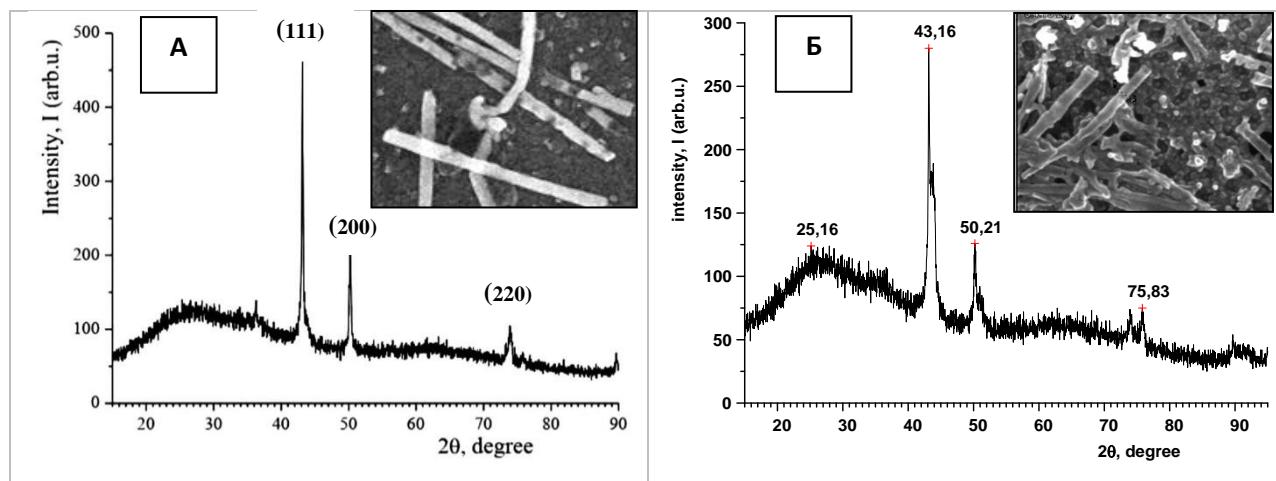


Рис. 7. XRD спектры нанокомпозитного материала Ni-ПАОА: массив НН Ni в ПАОА, сформированных *dc*-осаждением (А) и массив НТ Ni в ПАОА, сформированных *ac*-осаждением (Б).

Матрица Al_2O_3 является рентгеноаморфной (широкий пик при $2\theta = 25,16^\circ$). Присутствие Al_2O_3 на изображениях XRD связано с тем, что анализ проводили до растворения темплаты.

Размеры областей когерентного рассеяния (кристаллитов никеля)³, которым соответствуют полученные пики, оценивали, используя уравнение Дебая-Шерера [44]. Результаты рентгеноструктурного анализа для образцов двух типов показаны в Таблице 2.

Таблица 2 – Данные рентгеноструктурного анализа для двух типов образцов.

Кристаллическая ориентация	2θ , град.	Интенсивность, %	Размер кристаллитов L , нм
$\text{Ni}(111)^1$	$43,16 (44,51)^2$	100	18,5
$\text{Ni}(200)^1$	$50,21 (51,85)$	37	18.4
$\text{Ni}(220)^1$	$75,83 (76,37)$	17	18.1
$\text{Ni}(111)$	$43,82 (44,51)^2$	100	17,5
$\text{Ni}(200)$	$51,07 (51,85)$	35	15
$\text{Ni}(220)$	$73,60 (76,37)$	16	20

¹ *ac*-режим осаждения

² В скобках столбца 2θ приведены значения для эталонного порошкообразного Ni (карточка № 04-0850 из базы данных Международного Центра по дифракционным данным JCPDS)

3.2. Результаты электрохимических исследований полученного композитного материала Ti-ПАОА-Ni

С целью теоретического и экспериментального исследования коррозионной стойкости и электрохимических процессов, которые происходят на поверхности электрода Ti-ПАОА-Ni использовали метод линейной анодной

³ Размер кристаллитов в однородных образцах примерно равен размеру области когерентного рассеяния L_{coh} .

поляризации (Linear Anodic Polarization Measurements of Nova). Измерялись токи и потенциалы коррозии с помощью анодных поляризационных кривых (Potentiodynamic anodic polarisation curves) в стандартной трехэлектродной ячейке.

Тесты на коррозионную стойкость (включая слои Ti без композитного покрытия) выполнялись в физиологическом растворе (ФР)⁴ ($\text{pH} = 7,0 - 7,5$), фоновый раствор №1. Физиологический раствор (0,9% водный раствор NaCl) имитирует жидкости, используемые в микробиологическом анализе в качестве основы при приготовлении проб-аналитов (в данном случае в качестве фоновых электролитов). В качестве раствора для ускоренных испытаний использовали также 3,5% водный раствор NaCl, фоновый раствор №2. Кислотность последнего электролита, измеренная прибором pH-HI 83141 (HANNA Instruments), составляла $6,34 \pm 0,02$ pH. Все измерения были выполнены при комнатной температуре (22°C). Для устранения диффузационного потенциала между исследуемым электролитом и электролитом электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод сравнения, который имеет тот же электролит по составу.

Все измерения выполняли при комнатной температуре ($20 \pm 1^\circ\text{C}$) и естественной аэрации (без перемешивания). Площадь поверхности исследуемых образцов во всех случаях была одинакова - $0.6 \times 0.6 \text{ см}^2$ (0.36 см^2). Была проведена серия экспериментов для исследования электрохимических свойств границ раздела композиционного материала Ti-ПАОА-Ni. На рис. 8 приведены вольтамперограммы для образцов Ti-Al₂O₃ (№1–№3) через различные промежутки погружения в фоновый раствор №2 (3,5% водный раствор NaCl), А, Б. Образец №3 отличается от образцов №1 и 2 тем, что его отжигали при температуре 500°C 30 мин на воздухе. Остальные

⁴ ФР (Натрий хлористый - 8,5 г, дистиллированная вода - 1000 мл) аналогичен раствору «Тугод» в соответствии с ASTM STP 684 стандартом. Раствор Тугод имитирует жидкости, присутствующие в теле человека.

образцы (№4, 5, 6) исследовали в физиологическом растворе (0,9% водный раствор NaCl) до и после селективного травления барьера слоя на дне пор оксида (В, Г). В образце №6 оксид стравливали полностью.

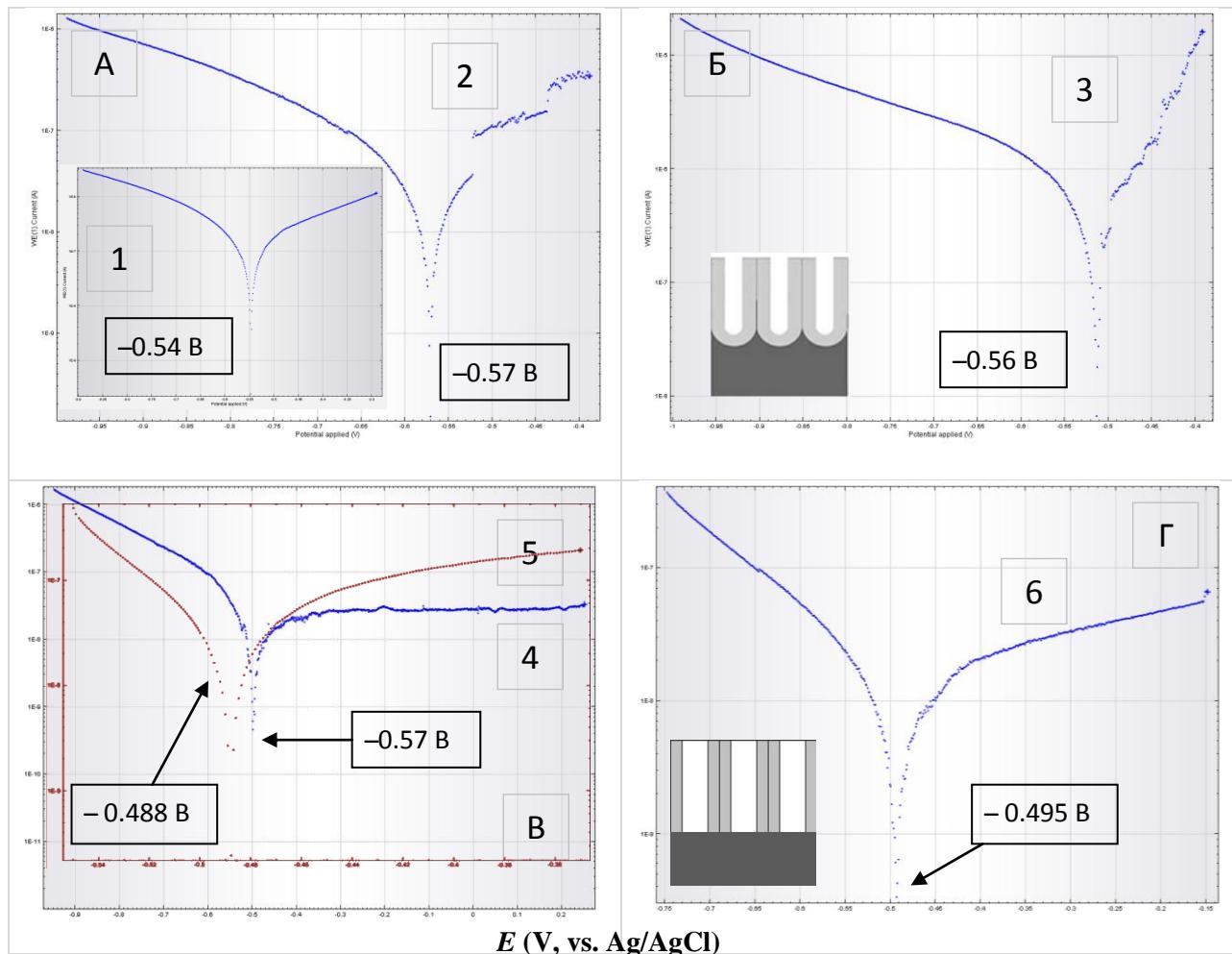


Рис. 8—Линейные вольтамперограммы (ЛВА) образцов Ti-Al₂O₃ (№1 –3) на фоне 3,5% водного раствора NaCl при скорости развертки потенциала 0,1 В/с через 5 мин (№1) и через 25 мин (№2, №3) после погружения; ЛВА Ti/Al₂O₃ электрода в 0,9% водном растворе NaCl до селективного травления барьера слоя на дне пор (образец №4), и после селективного травления барьера слоя на дне пор (образец №5); ЛВА Ti электрода (образец №6), оксид стравлен полностью.

Из рисунков 8А, Б видно, что после начальных переходных процессов плотность тока постепенно увеличивалась с увеличением времени поляризации (погружения) для каждого образца, но эта тенденция была значительно заметней на образце с отожженным оксидом алюминия. Сначала анодная

поляризация оксида приводит к микровыравниванию поверхности образца. Алюминий растворяется быстро в течение начальной стадии поляризации. На поверхности образца образуется слой электролита с более высокой концентрацией ионов алюминия. Под ним массоперенос ограничен, и области микроразмерных выступов на поверхности оксида алюминия растворяются в первую очередь. Поэтому поверхность оксида алюминия выравнивается электрополированием на микроскопическом уровне и плотность тока постепенно уменьшается (образец №2).

Однако после 25 минут погружения в используемый достаточно агрессивный раствор начинаются процессы пассивации и репассивации пленки Ti в донной части пор матрицы ПАОА. На отожженном образце получены меньшие плотности тока и меньшее значение ОСР (open-circuit potential, или zero current potential) сразу после погружения, что должно свидетельствовать о меньшей скорости коррозии⁵. Но после 25 мин погружения (образец №3) начинается растрескивание ПАОА с большей скоростью, чем в образце №2. Плотность тока увеличилась на порядок без ограничения по величине на определенном уровне.

Фактически Ti/Al₂O₃ электрод до селективного травления барьерного слоя (образец №4), представляет собой границу раздела Al₂O₃ – электролит, то есть характеризует электрохимическое поведение анодного оксида алюминия. Из потенциодинамической кривой 4 (вольтамперограммы (ЛВА)) были определены параметры пассивации оксида алюминия (Al₂O₃), потенциал начала пассивации (start passivation $E_{sp} = -0.5$ V), полной пассивации (complete passivation $E_{cp} = -0.37$ V), и плотность тока пассивации ($J_{pass} = 0.78 \cdot 10^{-3}$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Из этих данных видно, что оксид алюминия в данном диапазоне потенциалов пассивен и вносит незначительный вклад в коррозионный ток всего образца (композита).

⁵ При коррозионных исследованиях ОСР соответствует потенциалу коррозии $E_{kopp.}$ (E_{corr}).

Оценка с помощью SEM и поляризационных измерений показала, что следов деградации поверхности титановых электродов не обнаружено. Оксид алюминия на рабочей поверхности электрода не препятствует осаждению никеля в поры, так как формируется достаточно хороший контакт к пленке титана. Титан в области электродов (без оксида алюминия, образец №5) показывает также высокую химическую стойкость в данных условиях эксперимента.

Сравнение полученных вольтамперограмм для различных образцов показывает, что наилучшие результаты при ускоренных испытаниях (на фоне 3,5% водного раствора NaCl) показывает образец №2, в котором происходит пассивация поверхности титана в донной области пор ПАОА. Отожженный образец (№3) в начальный период имеет минимальный ток поляризации и минимальный ОСР, но не выдерживает длительного погружения в данный раствор. Плотность тока резко увеличивается без ограничения по величине. В целом все образцы показали возможность работы в агрессивных условиях (на фоне 3,5% водного раствора NaCl) в течение времени, не превышающего 15-20 минут.

Далее исследовали электрохимические свойства никеля, осажденного в поры ПАОА на постоянном токе (*dc*-осаждение) и на переменном токе (*ac*-осаждение). В качестве фонового электролита использовали физиологический раствор (0,9% водный раствор NaCl). Результаты вольтамперометрии приведены на рис. 9. Исследовали образцы Ti-Al₂O₃-*dc*-Ni: №1 – через 5 мин после погружения, №2 – через 15 мин, №3 – через 35 мин; образцы Ti-Al₂O₃-*ac*-Ni: № 4 – через 5 мин; № 5 – через 15 мин ; №6 – через 45 мин после погружения. В образцах № 5 и 6 проводилась сушка после травления барьера слоя и промывки образцов в дистиллированной воде.

Из представленных результатов видно, что на исходном образце (№1) установившаяся плотность тока больше, чем на последующих образцах, и меньшее значение ОСР (-0,24 В) по сравнению с предыдущими образцами (-

0,55 В), что свидетельствует о значительно меньшей скорости коррозии в данном растворе (рис. 9А).

При увеличении времени погружения происходит сначала пассивация пленки *dcNi* (плотность тока уменьшается, рис. 9Б), а затем при той же плотности тока увеличение ОСР (до -0,263 В), что может означать незначительное подтравливание матрицы из ПАОА после 35 мин погружения (образец №3, рис.9В). Образцы № 4, 5 и 6 отличаются от предыдущих тем, что Ni осаждали в том же электролите, но на переменном токе в следующем режиме: частота 80 Гц, плотность тока 20 мА/см², напряжение 4 В, время осаждения 4 мин. Кроме того перед осаждением проводили промывку в дистиллированной воде и сушку. Перед осаждением на постоянном токе проводили только промывку в дистиллированной воде, а затем сразу же осаждение.

Уменьшение ОСР для *ac-Ni* по сравнению с предыдущими образцами *dc-Ni* может быть связано с проведением сушки образцов после операции травления барьераного слоя в ПАОА, рис. 9Г. Кроме того из сопоставления ОСР *ac-Ni* видно, что по мере увеличения времени выдержки образцов в растворе (образец №6) ОСР изменяется от -0,163 В для Ni до -0,458 В для Ti; можно предположить, что *ac-Ni* за это время полностью растворился. Плотность тока при этом резко увеличивается без ограничения по величине (рис. 9Е).

Анализ полученных результатов показывает, что при увеличении времени погружения образцов с *dc-Ni* происходит пассивация Ni на поверхности наностолбиков, плотность тока уменьшается и стабилизируется на более низком уровне по сравнению с моментом погружения. Для образцов с *ac-Ni* такой тенденции не наблюдается. Возможно, это связано с формой осадка – размером и дискретным характером наночастиц Ni, которые распределяются вдоль поры по стенкам пор до поверхности с образованием тонкостенных нанотрубок). В этом случае площадь обрабатываемой поверхности значительно больше ($S_2 >> S_1$), рис. 9Д.

В целом образцы с *ac*-Ni показали возможность работы в данном фоновом электролите в течение времени, не превышающего 15-20 минут (в ЛВА *ac*-Ni отсутствует участок стабилизации тока). Осажденный на постоянном токе *dc*-Ni проявляет большую стабильность – до 45-50 мин. Дальнейшие исследования проводили только с образцами *dc*-Ni.

Для оценки коррозионной стойкости различных сплавов и композитов наиболее часто используют методы анализа потенциодинамических поляризационных кривых. Самый простой экспресс-метод определения плотности коррозионного тока заключается в экстраполяции прямолинейных участков поляризационной кривой (катодного и анодного) в полулогарифмических координатах до потенциала коррозии E_{corr} [45, 46]. На рис. 10 показаны потенциодинамические поляризационные кривые $Ti/Al_2O_3/dc$ -Ni электродов в 0.9% водном растворе NaCl при скорости развертки потенциала 0.1 В/с в полулогарифмических координатах для определения параметров коррозии.

Данный метод используется в тех случаях, когда электрохимическое поведение исследуемого материала не сопровождается такими осложняющими факторами, как концентрационная поляризация, пассивация и другие. В этом случае точки пересечения анодных и катодных поляризационных кривых в Тафелевых координатах ($lgI - E$) определяют потенциал и плотность тока коррозии. Из рисунка 10 видно, что для получения линейных областей Тафеля на поляризационных кривых порядок проведения поляризационных исследований имеет значение. Линейные участки на анодной составляющей поляризационной кривой 2 в пределах одной декады на оси «ток» не устанавливается и, кроме того, потенциал коррозии смещается в катодную область. Это говорит о том, что состояние поверхности образца изменяется в процессе анодной поляризации. Поэтому был использован еще один известный метод анализа коррозионных свойств – метод поляризационного сопротивления

[47], который позволяет исключить возможность существенного изменения состояния поверхности исследуемого образца при поляризации.

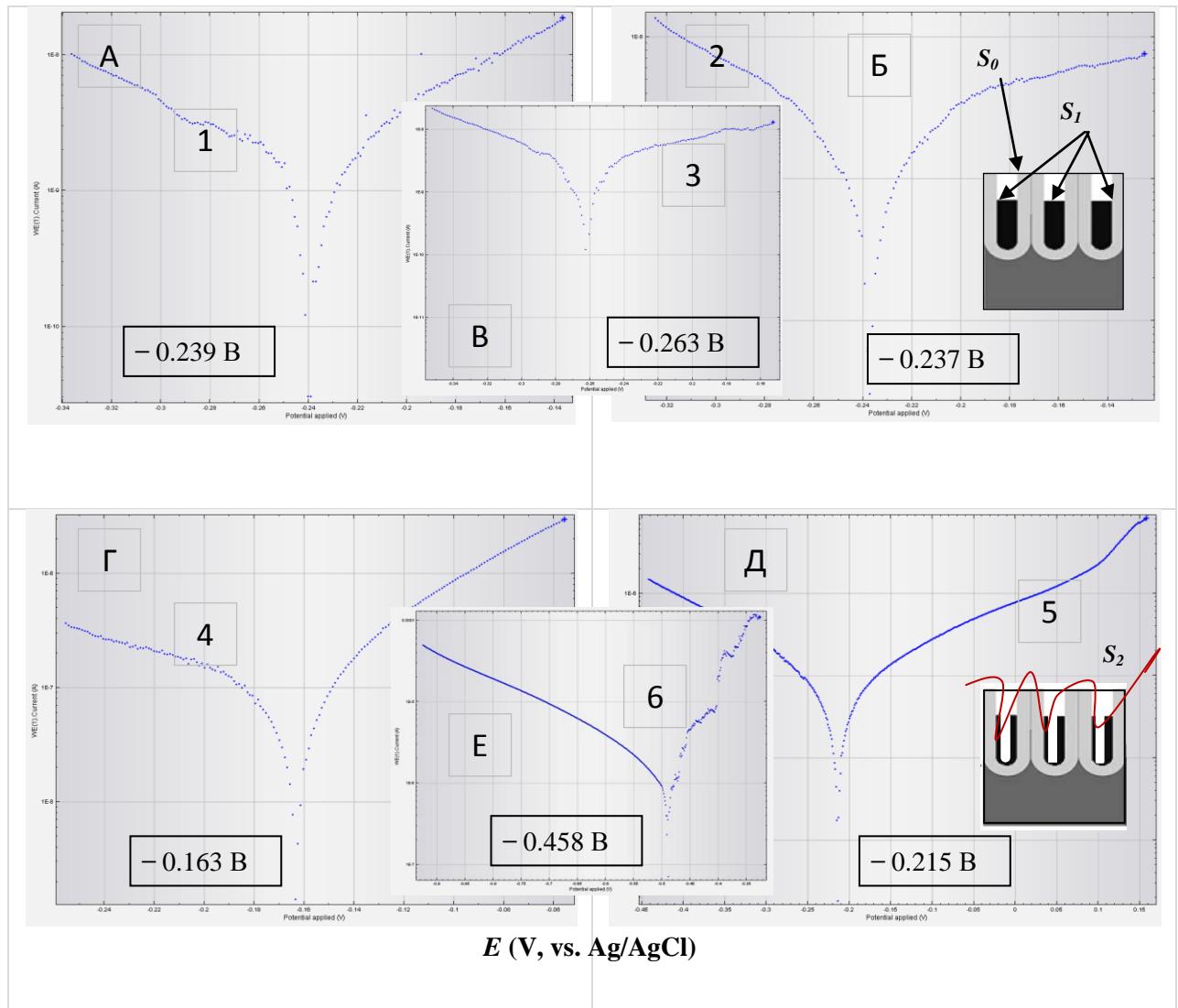


Рис. 9—Линейные вольтамперограммы (ЛВА) для образцов Ti-Al₂O₃-dcNi (№1 – №3): №1 – через 5 мин, №2 – через 15 мин, №3 – через 35 мин (А, Б, В); для образцов Ti-Al₂O₃-ac Ni (№4-6): № 4 – через 5 мин после погружения; № 5 – через 15 мин ; №6 – через 45 мин (Г, Д, Е). Фоновый электролит №1 – 0,9% водный раствор NaCl.

На вставке рисунка 10 приведен участок поляризационной кривой 1, ограниченный областью потенциалов от –10 до +10 мВ для определения сопротивления поляризации R_p . Поляризационное сопротивление R_p определяли по наклону поляризационной кривой в линейной области вблизи

коррозионного потенциала (± 10 mV), как показано на вставке рис. 10. В этом случае ток коррозии определяется по уравнению Stern-Geary [48]:

$$i_{corr} = \frac{1}{R_p} \left| \frac{b_a \cdot b_c}{2.3(b_a + b_c)} \right|, \quad (1)$$

где поляризационное сопротивление $R_p = (\Delta E / \Delta I)^{-1}$ при $E = E_{corr}$.

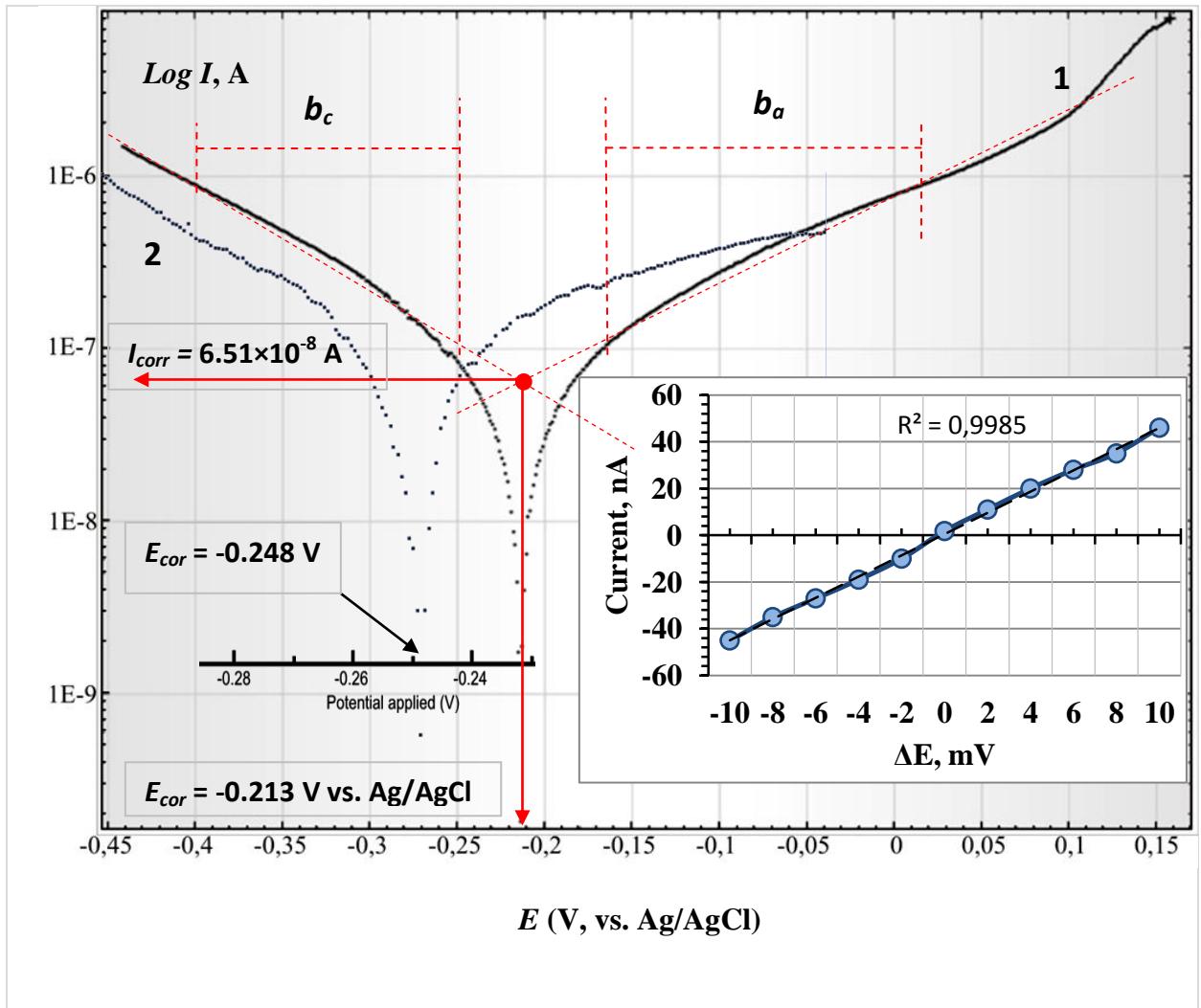


Рис. 10. Потенциодинамические поляризационные кривые $Ti/Al_2O_3/dc-Ni$ электрода в полулогарифмических координатах: 1 – сразу после погружения, 2 – после третьего цикла поляризации.

Для расчета тока коррозии по уравнению (1), помимо поляризационного сопротивления определяли также коэффициент (наклон) Тафеля, характеризующий анодную и катодную составляющие коррозионного процесса b_a и b_c . Значения b_a и b_c в мВ/декаду оценивали с использованием отрезков

кривой 1 вблизи потенциала коррозии (показаны на рисунке 10 красными пунктирными линиями) [49]. Этот метод является более точным, поскольку учитывает вероятность изменения свойств поверхности образца в процессе измерения.

В табл. 3 приведены параметры, характеризующие процесс коррозии Ti/Al₂O₃/dc-Ni электрода в 0.9% водном растворе NaCl, полученные двумя способами: методом экстраполяции поляризационных кривых и методом поляризационного сопротивления.

Таблица 3. Коррозионные параметры Ti/Al₂O₃/ dc-Ni композита в 0.9% водном растворе NaCl, полученные методом экстраполяции поляризационных кривых (1) и методом поляризационного сопротивления (2).

образец и тип метода	E_{corr} , В	I_{corr} , μA	J_{corr} , $\mu\text{A}/\text{см}^2$	b_a , мВ/decade	b_c , мВ/decade	R_P , $\Omega/\text{см}^2$
Ti/Al ₂ O ₃ / dc-Ni (метод 1)	-0.213	$65.1 \cdot 10^{-3}$	0.433	—	—	—
Ti/Al ₂ O ₃ / dc-Ni (метод 2)	-0.213	$91.5 \cdot 10^{-3}$	0.610	193	155	$1.25 \cdot 10^6$
Ni [Ошибка! Закладка не определена.] ¹ пленочный	-0.303	—	2.226	185	273	—
Ni [Ошибка! Закладка не определена.] ² нанокристаллический	-0.494	—	5.210	—	—	—
Ni [Ошибка! Закладка не определена.] ³ массивный	-0.428	—	7.059	—	—	—

¹ пленки Ni, полученные электрохимическим осаждением в 3% NaCl;

² объемный нанокристаллический Ni с размером зерен 16 нм, полученный электрохимическим осаждением в 3% NaCl;

³ массивный metallurgический Ni (99.85%) с размером зерен 47,32 мкм, полученный электроосаждением в 1 М NaCl.

Для сравнения в Таблице 3 представлены также данные других источников для metallurgического Ni, полученной электрохимическим осаждением сплошной толстой пленки Ni и полученной магнетронным распылением тонкой пленки нанокристаллического Ni [50 , 51 , 52]. При сравнении параметров композита из столбиков Ni диаметром 70 нм в порах ПАОА (количество столбиков $0.5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$) и сплошных пленок Ni учитывалось то, что видимая площадь поверхности образца (композита) $S_0 = 0.36 \text{ см}^2$ отличается от площади поверхности верхушек наностолбиков Ni $S_1 = 0.15 \text{ см}^2$ (рис. 9Б).

Из Таблицы 3 видно, что наностолбики Ni, защищенные оксидом алюминия, более устойчивы к процессам растворения, чем массивный metallurgический Ni [52] или электрохимически осажденные толстые пленки Ni [50]. Об этом свидетельствует тот факт, что коррозионный потенциал исследуемых пленок смещен в положительную область, а коррозионные токи на порядок ниже. Данное сопоставление показывает также более высокую коррозионную устойчивость по сравнению с нанокристаллическим Ni, полученным магнетронным распылением [51]. Известно, что материалы, полученные механическими способами, содержат большое количество пор и микротрешин на границах зерен, которые более чувствительны к коррозионному воздействию. Полученные электрохимическими методами наноматериалы более компактны и не содержат таких дефектов [50].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты исследования особенностей формирования композитного материала на основе массива наноструктур на основе Ni (НН или НТ), встроенных в ПАОА, в зависимости от типа (формы сигнала) подаваемого напряжения при электрохимическом осаждении. Установлены механизмы роста наноструктур с учетом реакции выделения водорода, которая протекает

одновременно с электроосаждением Ni. Нанонити Ni получали в режиме постоянного тока (*dc*-осаждение), нанотрубки Ni – в режиме переменного тока (*ac*-осаждение). Анализ морфологии данных наноструктур показал, что внутренний профиль осадка и вид наноструктур изменяется с увеличением времени осаждения и зависит от характера движения и диаметра пузырьков H_2 , который выделяется одновременно с электроосаждением Ni. Показано, что механизмы осаждения при постоянном и переменном токе существенно отличаются и в значительной степени обусловлены формой сигнала, которая, в свою очередь, определяет характер движения и диаметр пузырьков H_2 .

Представлены результаты электрохимических исследований полученного композитного материала с использованием двух методов: метод экстраполяции прямолинейного участка поляризационной кривой в полулогарифмических координатах (катодного и анодного) до потенциала коррозии E_{corr} и метод поляризационного сопротивления для определения коррозионного тока и Тафелевых коэффициентов. Оба метода дали близкие значения токов коррозии для данного типа образцов. Методами СЭМ и линейной вольтамперометрии показано, что коррозионная устойчивость композитного материала Ti/Al₂O₃/Ni обусловлена защитным действием матрицы ПАОА, которая в данном диапазоне потенциалов является нейтральной составляющей композита. То есть, оксид алюминия выполняет не только формообразующую, но и защитную функцию. В целом экспериментально показано, что полученный нанокомпозитный материал обладает достаточно хорошей коррозионной стойкостью в диапазоне потенциалов от -450 до +150 мВ в исследуемом электролите, широко используемом в медико-биологических и других коррозионных исследованиях новых материалов. Исследование электрохимических свойств данного нанокомпозитного материала позволит усовершенствовать технологию его изготовления и прогнозировать долговременную стабильность структур на его основе (например, чувствительных элементов биосенсоров и других устройств нанодиагностики).

Работа выполнена в рамках Государственной научно-технической программы «Фотоника, опто- и микроэлектроника», подпрограмма «Микро- и наноэлектроника» Министерства образования Республики Беларусь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kelsall R., Hamley I., Geoghegan M.* Nanoscale Science and Technology. Wiley: Chichester. 2005.
2. *Борисенко В.Е., Воробьева А.И., Данилюк А.Л., Уткина Е.А.* Наноэлектроника: Теория и практика. Бином: Москва. 2013.
- 3 *dos Santos M. V. P., Velo M., Domingos R. D. et al.* Electrodeposited nickel nanowires for magnetic-field effect transistor (MagFET) // J. Integrated Circ. Syst. 2016. V.11. P.13. <https://doi.org/0>.
4. *Ross C.A., Hwang M., Shima M. et al.* Micromagnetic behavior of electrodeposited cylinder arrays // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 144417. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.144417>.
5. *Proenca M.P., Sousa C.T., Ventura J. et al.* Distinguishing nanowire and nanotube formation by the deposition current transients // Nanoscale Res. Lett. 2012. V. 7. P. 280. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-280>.
6. *Liu J.P., Fullerton E., Gutfleisch O., Sellmyer D.J.* Nanoscale Magnetic Materials and Applications. Berlin: Springer. 2009.
7. *Vorobjova A.I., Shimanovich D.L., Yanushkevich K.I. et al.* Properties of Ni and Ni–Fe nanowires electrochemically deposited into a porous alumina template // Beilstein J. Nanotechnol. 2016. V. 7. P. 1709. <https://doi.org/10.3762/bjnano.7.163>.
8. *Sun X.C., Huang Y.H., Nikles D.E.* FePt and CoPt magnetic nanoparticles film for future high density data storage media // Int. J. Nanotechnol. 2004. V. 1. P. 328. <https://doi.org/10.1504/IJNT.2004.004914>.
9. *Xu C., Akakuru O.U., Zheng J.J., Wu A.G.* Applications of iron oxide-based magnetic nanoparticles in the diagnosis and treatment of bacterial infections // Front. Bioeng. Biotechnol. 2019. V. 7. P. 141. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2019.00141>.
10. Darton N.J., Ionescu A., Justin Llandro J. (Eds.) Magnetic Nanoparticles in Biosensing and Medicine. Cambridge University Press: Cambridge, UK. 2019.
11. *Shen W.Z., Cetinel S., Montemagno C.* Application of biomolecular recognition via magnetic nanoparticle in nanobiotechnology // J. Nanoparticle Res. 2018. V. 20. P. 130. <https://doi.org/10.1007/s11051-018-4232-4>.
- 12 *Makarov A., Windbacher T., Sverdlov V., Selberherr S.* CMOS-compatible spintronic devices: A review // Semicond. Sci. Technol. 2016. V. 31. P. 11. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/31/11/113006>

- 13 *Giraud M., Delapierre F.D., Wijkhuisen A. et al.* Evaluation of in-flow magnetoresistive chip cell-counter as a diagnostic tool // Biosensors 2019. V. 9. P. 105.
<https://doi.org/10.3390/bios9030105>
- 14 *Denmark D.J., Bustos-Perez X., Swain A. et al.* Readiness of magnetic nanobiosensors for point-of-care commercialization // J. Electron. Mater. 2019. V. 48. P. 4749.
<https://doi.org/10.1007/s11664-019-07275-7>.
- 15 *Choi J., Gani A.W., Bechstein D.J.B. et al.* Portable, one-step, and rapid GMR biosensor platform with smartphone interface // Biosens. Bioelectron. 2016. V. 85. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.04.046>.
- 16 *Su D.Q., Wu K., Krishna V.D. et al.* Detection of influenza a virus in swine nasal swab samples with a wash-free magnetic bioassay and a handheld giant magnetoresistance sensing system // Front. Microbiol. 2019. V. 10. P. 1077. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.01077>.
17. *Mátéfi-Tempfli S., Mátéfi-Tempfli M., Vlad A.* Nanowires and nanostructures fabrication using template methods: a step forward to real devices combining electrochemical synthesis with lithographic techniques // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2009. V. 20(1). P.S249.
<https://doi.org/10.1007/s10854-008-9568-6>.
18. *Woo Lee, Sang-Joon Park.* Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures // Chem. Rev. 2014. V.114. P. 7487.
<https://doi.org/10.1021/cr500002z>.
19. *Vorobjova A.I., Tishkevich D.I., Outkina E.A.* A Study of Ta₂O₅ Nanopillars with Ni Tips Prepared by Porous Anodic Alumina Through-Mask Anodization // Nanomat. 2022. V.12. P. 1344. <https://doi.org/10.3390/nano12081344>.
20. *Maximenko A., Fedotova J., Marszałek M. et al.* Magnetic characteristics of CoPd and FePd antidot arrays on nanoporous Al₂O₃ templates // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 400. P. 200. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.08.057>. или
21. *Verma N., Singh K.C., Jindal J.* Fabrication of nanomaterials on porous anodic alumina template using various techniques // Indian J. Adv. Chem. Sci. 2015. V. 3(3). P. 235.
<https://doi.org/10.1023/A:1024479827507>.
22. *Vorobyova A.I., Outkina E.A., Komar O.M.* Study of metal pillar nanostructure formation with thin porous alumina template // Thin Solid Films 2013. V. 548. P. 109.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.09.016>.
23. *Molares M.E., Buschmann V., Dobrev D. et al.* Single-crystalline copper nanowires produced by electrochemical deposition in polymeric ion track membranes // Adv. Mater. 2001. V. 13. P. 62. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200101\)13:1<62::AID-ADMA62>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200101)13:1<62::AID-ADMA62>3.0.CO;2-7).
24. *Sousa C.T., Leitao D.C., Proenca M.P. et al.* Nanoporous alumina as templates for multifunctional applications // Appl. Phys. Rev. 2014. V. 1. P. 031102.
<https://doi.org/10.1063/1.4893546>.
25. *Jai P., Gerrard E., Nurshahidah A., Derek F.* Progress in nano-engineered anodic aluminum oxide membrane developmens // Mater. 2011. V. 4(3). P. 487.
<https://doi.org/10.3390/ma4030487>.
26. *Ying J.Y.* Nanoporous systems and templates the unique self–assembly and synthesis of nanostructures // Sci. Spectra 1999. V. 18. P. 56.

27. *Hao Q., Huang H., Fan X. et al.* Facile design of ultra-thin anodic aluminum oxide membranes for the fabrication of plasmonic nanoarray // Nanotech. 2017. V. 28. P. 105301. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa596d>
28. *Wei Q., Fu Y., Zhang G. et al.* Rational design of novel nanostructured arrays based on porous AAO templates for electrochemical energy storage and conversion // Nano Energy 2018. V. 55. P. 234. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.10.070>
29. *Poinern G.E.J., Le X.T., Hager M. et al.* Electrochemical Synthesis, Characterisation, and Preliminary Biological Evaluation of an Anodic Aluminium Oxide Membrane with a pore size of 100 nanometres for a Potential Cell Culture Substrate // Am. J. Biomed. Res. 2013. V. 3(6). P. 119. <https://doi.org/10.5923/j.ajbe.20130306.01>.
30. *Shaban M., Hamdy H., Shahin F. et al.* Uniform and reproducible barrier layer removal of porous anodic alumina membrane // J. Nanosci. Nanotechnol. 2010. Vol. 10(5). P. 3380. <https://doi.org/10.1166/jnn.2010.2259>.
31. *Tian M., Xu S., Wang J. et al.* Penetrating the Oxide Barrier in Situ and Separating Freestanding Porous Anodic Alumina Films in One Step // Nano. Lett. 2005. V. 5(4). P. 697. <https://doi.org/10.1021/nl0501112>.
32. *Xiaowei Zhao, Seok-Kyoo Seo, Ung-Ju Lee, Kun-Hong Lee.* Controlled Electrochemical Dissolution of Anodic Aluminum Oxide for Preparation of Open-Through Pore Structures // J. Electrochemical Society 2007. V. 154(10). P. 553. <https://doi.org/10.1149/1.2759780>.
33. *Vorobyova A.I., Outkina E.A., Khodin A.A.* Nickel/Alumina nanocomposites by ac electrochemical processing // Applied Physics A. Mater. Sci. Proc. 2016. V. 122(2). P. 109. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-9611-z>.
34. *Воробьева А.И., Уткина Е.А., Комар О.М.* Однородное осаждение никеля в поры упорядоченного тонкопленочного оксида алюминия // Микроэлектроника. 2013. Т. 42(1). С. 1. <https://doi.org/10.7868/S0544126913010079>.
35. *Inguanta R., Piazza S., Sunseri C.* Influence of electrodeposition techniques on Ni nanostructures // Electrochimica Acta 2008. V. 53. P. 5766. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.03.045>.
36. *Fukunaka Y., Konishi Y., Ishii R.* Producing Shape-Controlled Metal Nanowires and Nanotubes by an Electrochemical Method // Electrochem. Solid-State Lett. 2006. V. 9(3). P. 62. <https://doi.org/10.1149/1.2165711>.
- 37 *Ranaweera R., Luo L.* Electrochemistry of nanobubbles // Current Opinion in Electrochemistry. 2020. – V. 22. P. 102. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.04.019>.
- 38 *Jadhav A. J., Barigou M.* Electrochemically Induced Bulk Nanobubbles // Ind. Eng. Chem. Res. 2021. V. 60 (49). P. 17999. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c04046>.
39. *Brown I.W.M., Bowden M.E., Kemmitt T. et al.* Structural and Thermal Characterisation of Nanostructured Alumina Templates // Appl. Phys. 2006. V. 6(3). P. 557. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2005.11.060>.
40. *Volpe M., Inguanta R., Piazza S., Sunseri C.* Optimized bath for electroless deposition of palladium on amorphous alumina membranes // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 200(20). P. 5800. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.08.126>.

- 41 40. *Sulka G. D.* Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing // In: Nanostructured Materials in Electrochemistry. Ed. by Ali Eftekhari. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. 2008. ISBN: 978-3-527-31876-6 P. 1-116.
42. *Prioteasa P., Petica A., Popa M. et al.* Electrochemical deposition of nickel for micro-mechanical systems // Rev. Chim. 2011. V. 62(5). P. 543.
43. *Pan H., Liu B., Yi, J. et al.* Growth of single-crystalline Ni and Co nanowires via electrochemical deposition and their magnetic properties // J. Phys. Chem. B 2005. V. 109. P. 3094. <https://doi.org/10.1021/jp0451997>.
44. *West A.R.* Solid State Chemistry and its Applications. John Wiley & Sons Ltd.: Chichester. 1985.
45. *McCafferty E.* Introduction to Corrosion Science. Springer: New York. 2010.
46. *Stansbury E.E., Buchanan R.A.* Fundamentals of the Electrochemical Corrosion. ASM Int. Geauga, OH, USA. 2000.
47. *Scully J.R.* Polarization resistance method for determination of instantaneous corrosion rates // Corossion 2000. V. 56. P. 199. <https://doi.org/10.5006/1.3280536>.
48. *Stern M., Geary A.L.* Electrochemical polarization // J. Electrochem. Soc. 1957. V. 104. P. 56.
49. *Rybalka K.V., Beketaeva L.A., Davydov A.D.* Estimation of corrosion current by the analysis of polarization curves: Electrochemical kinetics mode // Rus. J. Electrochem. 2014 V. 50. P. 108. <https://doi.org/10.1134/S1023193514020025>.
50. *Onyeachu B.I., Peng X., Oguzie E.E. et al.* Characterizing the electrochemical corrosion behavior of a Ni–28wt.%Al composite coating in 3.5% NaCl Solution // Port. Electrochim. Acta 2015. V. 33. P. 69(2). <https://doi.org/10.4152/pea.201502069>.
51. *Qin L.Y., Sh J., Lian Jiang Q.* Effect of grain size on corrosion behavior of electrodeposited bulk nanocrystalline Ni // Trans. Nonferrous Met. Soc. China 2010. V. 20(1). P. 82. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(09\)60101-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60101-1).
52. *Wang X., Wang B., Zhang L. et al.* Effect of different welding processes on electrochemical and corrosion behavior of pure nickel in 1 M NaCl solution // Metals 2017. V. 7(12). P. 532. <https://doi.org/10.3390/met7120532>.